



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 452 265 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer : **91810242.7**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C08G 59/06**

㉔ Anmeldetag : **03.04.91**

③① Priorität : **12.04.90 CH 1282/90**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
16.10.91 Patentblatt 91/42

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder : **Schaffner, Werner**
Helvetierstrasse 15
CH-4125 Riehen (CH)
Erfinder : **Hadjistamov, Dimitar, Dr.**
Helvetierstrasse 15
CH-4125 Riehen (CH)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen.

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit einem definierten Gehalt an α -Glykolgruppen, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Umsetzung einer phenolischen Verbindung A, welche 2, 3 oder 4 phenolische Hydroxylgruppen aufweist, mit einem unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl in 2- oder 3-Stellung substituierten Epihalogenhydrin mindestens 0,0085 Mol Glycidol pro Val Phenolverbindung A zugibt.
Die Produkte können z.B. für den Oberflächenschutz eingesetzt werden.

EP 0 452 265 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit definiertem α -Glykolgehalt.

Epoxidharze mit α -Glykoleinheiten sind bekannt. So beschreibt die EP-A 99 334 ein Verfahren zur Herstellung solcher Epoxidharze mit höherem α -Glykolgehalt durch eine Nachbehandlung eines bereits hergestellten Epoxidharzes mit mehrwertigen Phenolen und Glycidol. Eine weitere Herstellungsmethode für α -glykolhaltige Epoxidharze besteht darin, dass man Epoxidharze einer partiellen Hydrolyse unterwirft, wobei aus der Epoxidgruppe ein Diol entsteht (vgl. Lee & Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York, 1982, 5-39). Diese Herstellungsverfahren haben den Nachteil, dass erstens zuerst Epoxidharze als Ausgangsprodukte hergestellt werden müssen und zweitens sich der α -Glykolgehalt der Endprodukte nur schwer steuern lässt.

Es wurde nun überraschend ein Verfahren gefunden, das diese Nachteile nicht aufweist und zu Produkten mit definiertem α -Glykolgehalt führt, d.h., zu Epoxidharzen mit einem bestimmten, reproduzierbaren Glykolgehalt, der durch das erfindungsgemässe Verfahren also steuerbar ist. Es kann sich dabei sowohl um flüssige als auch um feste Epoxidharze handeln.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit definiertem Gehalt an α -Glykolgruppen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man bei der Umsetzung einer phenolischen Verbindung A, welche 2, 3 oder 4 phenolische Hydroxylgruppen aufweist, mit einem unsubstituierten oder durch C_1 - C_4 -Alkyl in 2- oder 3-Stellung substituierten Epihalogenhydrin mindestens 0,0085 Mol Glycidol pro Val Phenolverbindung A zugibt.

Als geeignete phenolische Verbindungen A mit 2 bis 4 phenolischen Hydroxylgruppen können alle bei der Herstellung von Epoxidharzen üblicherweise verwendeten Phenole eingesetzt werden.

Beispielsweise seien genannt einkernige Diphenole (wie Resorcin) oder Triphenole (Phloroglucin), die auch substituiert sein können, Naphthaline mit 2, 3 oder 4 Hydroxylgruppen, wie 1,4-Dihydroxynaphthalin, Biphenyle und andere zweikernige aromatische Verbindungen, die eine Methylen-, Isopropyliden-, O-, SO_2 -, S- oder NR-Brücke ($R=H$ oder niederes Alkyl oder Phenyl) aufweisen und 2 bis 4 Hydroxylgruppen an den aromatischen Kernen gebunden enthalten, wie insbesondere Bisphenol A, Bisphenol F oder Bisphenol S; die Benzolkerne können auch Halogenatome aufweisen, wie Tetrabrombisphenol A. Weitere Verbindungen sind Novolake auf Phenol- oder Kresolbasis.

Bevorzugt werden als Verbindung A zweiwertige Phenole, besonders bevorzugt ist Bisphenol A.

Als unsubstituierte oder durch C_1 - C_4 -Alkyl in 2- oder 3-Stellung substituierte Epihalogenhydrine eig-

nen sich, z.B. Epichlorhydrin, Epibromhydrin, Epiodhydrin oder die in 2- oder 3-Stellung durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierte Epihalogenhydrine, wie beispielsweise 2-Methylepichlorhydrin.

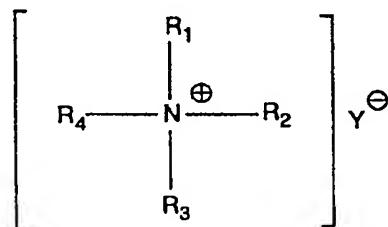
Bevorzugt werden Epichlorhydrin oder 2-Methylepichlorhydrin, insbesondere jedoch Epichlorhydrin verwendet.

Die Umsetzung kann in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt werden. Vorzugsweise wird ein Katalysator eingesetzt.

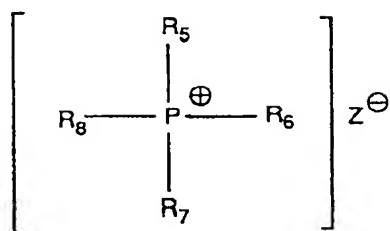
Als geeignete Katalysatoren kommen die folgenden in Betracht:

Nukleophile Katalysatoren, wie sie aus der FR-A-2,063,025 bekannt sind, wie beispielsweise Imidazole, Benzimidazole, Imidazoline, Dihydropyrimidine, Tetrahydropyrimidine, Dihydrochinazoline, insbesondere Methyl- oder Phenylimidazol, vorzugsweise 2-Phenylimidazol.

Als Katalysatoren können auch eingesetzt werden Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, vorzugsweise Natriumhydroxid, sowie Alkali- oder Erdalkalimetallalkoholate der Formel $X^{n+}(OR^e)_n$, worin X das Alkali- oder Erdalkalimetallion ist, R C_1 - C_{12} -Alkyl, besonders C_1 - C_4 -Alkyl, ist, und n die Wertigkeit des Alkali- oder Erdalkalimetallions ist; Natriummethylat ist besonders bevorzugt. Weiterhin können als Katalysatoren erfindungsgemäss quarternäre Ammoniumsalze, vorzugsweise Hydroxide oder Halogenide der Formel



verwendet werden, worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander je unsubstituiertes oder gegebenenfalls durch OH-Gruppen substituiertes Alkyl mit 1-16 C-Atomen, und R_4 Alkyl mit 1-16 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl darstellen, und Y Hydroxyl oder Halogen ist. Solche Katalysatoren werden z.B. in der GB-B-1 364 804 beschrieben. Bevorzugt werden Tetraalkylammoniumsalze, besonders Tetramethylammoniumsalze, eingesetzt. Schliesslich können als Katalysatoren auch Phosphoniumhalogenide der Formel



verwendet werden, worin Z ein Halogenatom, wie Chlor, Brom oder Jod ist, und R₅, R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander einwertige Kohlenwasserstoffgruppen sind. R₅, R₆ und R₇ sind vorzugsweise Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkaryl und Arylalkyl mit je höchstens 25 C-Atomen, besonders bevorzugt mit je bis zu 18 C-Atomen, wie z.B. Phenyl, Butyl, Octyl, Lauryl, Hexadecyl oder Cyclohexyl. R₈ ist vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1-10 C-Atomen, insbesondere 1-4 C-Atomen, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, sec-Butyl und n-Decyl. Einige Beispiele für die Phosphoniumhalogenide als Katalysatoren sind Methytriphenylphosphoniumjodid, Ethyltriphenylphosphoniumjodid, Propyltriphenylphosphoniumjodid, n-Butyltriphenylphosphoniumjodid, n-Decyltriphenylphosphoniumjodid, Ethyltributylphosphoniumjodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid und Ethyltriphenylphosphoniumbromid, wobei C₁-C₄-Alkyltriphenylphosphoniumjodide besonders bevorzugt sind. Solche Katalysatoren werden z.B. in der GB-B-1 204 760 beschrieben. Als Katalysatoren kommen auch Phosphorverbindungen in Frage, die in den folgenden Patentschriften beschrieben sind: US 3 547 881, US 4 048 141, US 4 132 706, GB 1 398 197 und GB 1 485 345.

Der am meisten bevorzugte Katalysator ist 2-Phenylimidazol.

Die angewendeten Mengen des Katalysators können in einem breiten Bereich variiert werden, und sind vorzugsweise zwischen 0,0001 und 10 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 0,0002 und 5 Gew.%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,0005 und 1 Gew.%, und insbesondere bevorzugt zwischen 0,005 und 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Edukte, im Reaktionsgemisch vorhanden.

Die Umsetzung kann ohne oder in einem Lösungsmittel, Lösungsmittelgemisch oder dessen Gemisch mit Wasser durchgeführt werden, wobei 5-95%ige Lösungen der Reaktionsteilnehmer zweckmässig sind. Als Lösungsmittel kommen z.B. Toluol, Xylol, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Butylacetat, Dioxan, Isopropanol oder 2-Ethoxyethanol, insbesondere Isopropanol, in Betracht. Vorzugsweise kann Epichlorhydrin als Lösungsmittel dienen.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 20 und 200°C, bevorzugt zwischen 40 und 120°C.

Bei Verwendung eines Katalysators muss dieser

langsam zugegeben werden, um ein zu starkes Ansteigen der Temperatur des exotherm reagierenden Gemisches zu vermeiden. Vorzugsweise arbeitet man unter Stickstoff. Die Reaktionszeit beträgt von im allgemeinen einer bis einige Stunden.

Glycidol kann auch in Form anderer, unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen in situ Glycidol bildenden Verbindungen, wie z.B. 3-Chlor-1,2-propandiol, 2-Chlor-1,3-propandiol, 3-Brom-1,2-propandiol oder 2-Brom-1,3-propandiol, zugegeben werden. Bevorzugt wird Glycidol in Form von 3-Chlor-1,2-propandiol zugegeben.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass Glycidol etwa stöchiometrisch umgesetzt wird, während z.B. 3-Chlor-1,2-propandiol nur ungefähr zur Hälfte der stöchiometrischen Menge eingebaut wird. Daher beträgt im Falle von 3-Chlor-1,2-propandiol als Glycidol bildende Verbindung die Mindestmenge die zweifache stöchiometrische Menge d.h. 0,017 Mol/Val phenolische Verbindung A.

Die durch das erfindungsgemässe Verfahren hergestellten Produkte enthalten einen definierten Gehalt an α-Glykolgruppen. Dieser Gehalt hängt von der Menge des eingesetzten Glycidols beziehungsweise z.B. des 3-Chlor-1,2-propandiols ab. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei der Umsetzung einer phenolischen Verbindung A mit einem Epihalogenhydrin, wie von N.S. Enikolopyan et al. in J. Polym. Sci., Chem. Ed. 20, (1982) pp. 1231-1245 beschrieben, unabhängig von einer Zugabe von Glycidol, im resultierenden Produkt stets ein gewisser Gehalt an α-Glykolgruppen entsteht, beispielsweise von etwa 0,1 bis etwa 0,2 Äquivalenten/kg, der aber verschieden hoch ausfallen kann, also schwankt. Durch die Zugabe von Glycidol erhält man einen höheren, erwünschten Gehalt an α-Glykolgruppen, dieser ist durch das erfindungsgemässe Verfahren aber vorausbestimmbar, also definierbar.

Bevorzugt sind nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Epoxidharze mit einem Gehalt an α-Glykolgruppen von mindestens 0,2 Äquivalenten/kg, besonders bevorzugt jedoch mit mehr als 0,3 Äquivalenten/kg.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Produkte lassen sich durch Vernetzen mit üblichen Härtungsmitteln für Epoxidharze, wie z.B. Polycarbonsäureanhydride, Polyamine oder mehrwertige Phenole härten, wobei die gehärteten Endprodukte gute Flexibilität aufweisen.

Die Produkte können für den Oberflächenschutz, zur Herstellung von Giesslingen, insbesondere auf dem Elektrogebiet, von Prepregs und Laminaten verwendet werden. Sie können auch auf dem Gebiet der Photopolymerisation und als Lötstop- und Isolationslacke verwendet werden.

Beispiel 1: 228 g Bisphenol A und 610 g Epichlorhydrin werden in einem 1,5 Liter-Reaktionskolben mit Untenauslauf vorgelegt. Es werden nacheinander

17,5 g 3-Chlor-1,2-propandiol, 130 g Isopropanol und 25 g Wasser zugegeben. Die Temperatur wird auf 68°C erhöht und die Reaktionsmasse mit 450 UpM gerührt. Unter leichtem Stickstoffstrom dosiert man 12 g 50%iges wässriges NaOH in 10 Minuten zu und lässt 5 Minuten ausreagieren. In weiteren 30 Minuten werden dann 12,5 g 50%iges wässriges NaOH zudosiert und anschliessend 25 g 50%iges wässriges NaOH in den nächsten 15 Minuten. Gleich danach werden in 15 Minuten 90 g wässriges 50%iges NaOH bei jeweils 69°C Innentemperatur zugegeben. Nach der Zugabe wird noch 5 Minuten weitergerührt und anschliessend 292 g kaltes Wasser zugegeben, dann 5 Minuten gerührt und dann zur Phasentrennung stehengelassen. Nach 15-30 Minuten können ungefähr 500 g Solelösung unten abgetrennt werden. Zur organischen Phase im Reaktor werden 34,6 g 50%iges wässriges NaOH in 10 Minuten bei 450 UpM zudosiert und bei 69°C 5 Minuten nachgerührt. Jetzt auf eine Temperatur von unter 45°C gekühlt und 104 g Wasser zugegeben; nach 5 Minuten Rühren wird zur Phasentrennung stehengelassen. Nach 15 Minuten können ungefähr 160 g wässrige Solelösung unten abgetrennt werden. Die organische Phase wird in einem Rundkolben am Rotationsverdampfer am Vakuum bei 130°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Epichlorhydrin-Isopropanol-Destillat kann nach dem Analysieren für eine nächste Umsetzung wieder eingesetzt werden.

Der Harzrückstand beträgt nahezu 100 % der Theorie, bezogen auf Bisphenol A.

Das Harz wird heiss in einer Filterpresse der Firma Seitz, Schweiz über ein Filter der Porengrösse Supra 200 filtriert.

Der Epoxidgehalt beträgt 5,28 Aequivalente/kg. Der Anteil an verseifbarem Chlor liegt bei 0,11 %, der an α -Glykolgruppen bei 0,36 Aequivalenten/kg. Die Viskosität bei 25°C beträgt 11300 mPas.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit einem definierten Gehalt an α -Glykolgruppen, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Umsetzung einer phenolischen Verbindung A, welche 2, 3 oder 4 phenolische Hydroxylgruppen aufweist, mit einem unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl in 2- oder 3-Stellung substituierten Epihalogenhydrin mindestens 0,0085 Mol Glycidol pro Val Phenolverbindung A zugibt. 50
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Glycidol in Form von 3-Chlor-1,2-propandiol zugibt, wobei man mindestens 0,017 Mol 3-Chlor- 1,2-propandiol pro Val Phenolverbindung A zugibt. 55

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird.

5 4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 20 und 200°C vornimmt.

10 5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen von 40 bis 120°C durchführt.

15 6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit Zusatz eines Lösungsmittels durchführt.

20 7. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines nukleophilen Katalysators durchführt.

25 8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Natriumhydroxid, Natriummethylat, ein quaternäres Phosphonium- oder Aminonium-Salz ist.

9. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator 2-Phenylimidazol ist.

30 10. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung A ein zweiwertiges Phenol verwendet.

35 11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man Bisphenol A mit Epichlorhydrin und Glycidol umsetzt.

40 12. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man Bisphenol A mit Epichlorhydrin und Glycidol in Form von 3-Chlor-1,2-chlorpropandiol umsetzt.



US005278260A

United States Patent [19]**Schaffner et al.**[11] **Patent Number:** **5,278,260**[45] **Date of Patent:** **Jan. 11, 1994**

[54] **PROCESS FOR THE PREPARATION OF EPOXY RESINS WITH CONCURRENT ADDITION OF GLYCIDOL AND EPIHALOHYDRIN**

[75] **Inventors:** **Werner Schaffner; Dimiter Hadjistamov**, both of Riehen, Switzerland

[73] **Assignee:** **Ciba-Geigy Corporation**, Ardsley, N.Y.

[21] **Appl. No.:** **959,863**

[22] **Filed:** **Oct. 13, 1992**

Related U.S. Application Data

[63] Continuation-in-part of Ser. No. 938,564, Aug. 28, 1992, abandoned, which is a continuation of Ser. No. 682,051, Apr. 8, 1991, abandoned.

[30] **Foreign Application Priority Data**

Apr. 12, 1990 [CH] Switzerland 1282/90

[51] **Int. Cl.⁵** **C08G 65/28; C08G 59/06**

[52] **U.S. Cl.** **525/507; 528/88; 528/89; 528/90; 528/91; 528/92; 528/93; 528/94; 528/95; 549/517**

[58] **Field of Search** **549/517; 528/88, 89, 528/90, 91, 92, 93, 94, 95; 525/507**

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,558,949 9/1945 Greenlee 528/87
4,215,210 7/1980 Okayama et al. 528/93
4,465,722 8/1984 Fiaux et al. 528/94

OTHER PUBLICATIONS

H. Lee & K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, 1982, Resins 5-39.

Primary Examiner—Frederick Krass

Attorney, Agent, or Firm—JoAnn Villamizar; Luther A. R. Hall

[57] **ABSTRACT**

A process for the preparation of epoxy resins having a specific reproducible content of α -glycol groups, which process comprises adding at least 0.0085 mol of glycidol or glycidol precursor compound per hydroxy-equivalent of a phenolic compound A which contains 2, 3 or 4 phenolic hydroxyl groups during the reaction of said phenolic compound A with an epihalohydrin which is unsubstituted or substituted in 2- or 3-position by C₁-C₄alkyl. The products may be used for surface protection.

11 Claims, No Drawings

PROCESS FOR THE PREPARATION OF EPOXY RESINS WITH CONCURRENT ADDITION OF GLYCIDOL AND EPIHALOHYDRIN

RELATED APPLICATIONS

This application is a continuation-in-part of application Ser. No. 938,564, filed Aug. 28, 1992, now abandoned, which is a continuation of application Ser. No. 682,051, filed Apr. 8, 1991 now abandoned.

The present invention relates to a process for the preparation of epoxy resins having a defined content of α -glycol groups.

Epoxy resins containing α -glycol units are known. Thus, for example, EP-A 99 334 discloses a process for the preparation of such epoxy resins having a high content of α -glycol groups by subjecting an already prepared epoxy resin to an aftertreatment with polyhydric phenols and glycidol. A further method of preparing epoxy resins which contain α -glycol groups comprises subjecting epoxy resins to partial hydrolysis to form a diol from the epoxy group (q.v. Lee & Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York, 1982, 5-39). The drawback of these methods is, first, that epoxy resins must be prepared as starting materials and, second, that it is only possible to control with difficulty the α -glycol content of the final products.

Surprisingly, a process has now been found which does not have these shortcomings and which leads to products having a defined content of α -glycol groups, i.e. to epoxy resins having a specific reproducible content of glycol groups which can be controlled by the process of the invention. The epoxy resins obtained can be liquid as well as solid products.

The present invention relates to a process for the preparation of epoxy resins having a specific reproducible content of α -glycol groups, which process comprises adding at least 0.0085 mol of glycidol or glycidol precursor compound per hydroxy-equivalent of a phenolic compound A which contains 2, 3 or 4 phenolic hydroxyl groups during the reaction of said phenolic compound A with an epihalohydrin which is unsubstituted or substituted in 2- or 3-position by C_1 - C_4 alkyl.

All phenols which are conventionally used for the preparation of epoxy resins are suitable for use as phenolic compounds A which contain 2 to 4 phenolic hydroxyl groups.

Illustrative examples of such phenols are: diphenols (such as resorcinol) or triphenols (phloroglucinol), which may also be substituted; naphthalenes containing 2, 3 or 4 hydroxyl groups, such as 1,4-dihydroxynaphthalene; biphenyls and other binuclear aromatic compounds which contain methylene, isopropylidene, O—, SO₂—, S— or NR-bridges (R=H or lower alkyl or phenyl) and 2 to 4 hydroxyl groups attached to the aromatic nuclei, such as preferably bisphenol A, bisphenol F or bisphenol S, wherein the benzene nuclei may also contain halogen atoms, for example tetrabromobisphenol A. Further compounds are novolaks derived from phenols or cresols.

Compound A is preferably a dihydric phenol, and is most preferably bisphenol A.

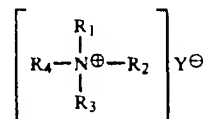
Suitable epichlorohydrins which are unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl in 2- or 3-position are typically epichlorohydrin, epibromohydrin, epiiodohydrin, or the epichlorohydrins which are substituted by C_1 - C_4 alkyl in 2- or 3-position, for example 2-methylepichlorohydrin.

It is preferred to use epichlorohydrin or 2-methylepichlorohydrin. Epichlorohydrin is especially preferred.

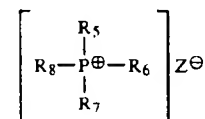
The reaction can be carried out in the presence or absence of a catalyst. It is preferred to use a catalyst.

Suitable catalysts are: the nucleophilic catalysts disclosed in FR-A-2 063 025, such as imidazoles, benzimidazoles, imidazolines, dihydropyrimidines, tetrahydropyrimidines, dihydroquinazolines, more particularly methylimidazole or phenylimidazole, preferably 2-phenylimidazole.

Suitable catalysts may also be alkali metal hydroxides and alkaline earth metal hydroxides, preferably sodium hydroxide, as well as alkali metal alcoholates and alkaline earth metal alcoholates of formula $X^n(OR)^n$, wherein X is the alkali metal ion or alkaline earth metal ion, R is C_1 - C_{12} alkyl, preferably C_1 - C_4 alkyl, and n has the valency of the alkali metal ion or alkaline earth metal ion. Sodium methylate is especially preferred. It is also possible to use as catalysts in the process of this invention quaternary ammonium salts, preferably hydroxides or halides of formula



wherein R_1 , R_2 and R_3 are each independently of one another unsubstituted or OH-substituted alkyl of 1 to 16 carbon atoms, and R_4 is alkyl of 1 to 16 carbon atoms, phenyl or benzyl, and Y is hydroxyl or halogen. Such catalysts are disclosed, for example, in GB-B-1 364 804. It is preferred to use tetraalkylammonium salts, most preferably tetramethylammonium salts. Finally, it is also possible to use as catalysts phosphonium halides of formula



wherein Z is halogen, such as chloro, bromo or iodo, and R_5 , R_6 , R_7 and R_8 are each independently of one another monovalent hydrocarbon groups, R_5 , R_6 and R_7 are preferably alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl and arylalkyl, each containing not more than 25, preferably up to 18, carbon atoms, such as phenyl, butyl, octyl, lauryl, hexadecyl or cyclohexyl. R_8 is preferably an alkyl group of 1 to 10, most preferably 1 to 4, carbon atoms, such as methyl, ethyl, propyl, n-butyl, sec-butyl and n-decyl. Illustrative examples of phosphonium halide catalysts are methyltriphenylphosphonium iodide, ethyltriphenylphosphonium iodide, propyltriphenylphosphonium iodide, n-butyltriphenylphosphonium iodide, n-decyltriphenylphosphonium iodide, ethyltributylphosphonium iodide, ethyltriphenylphosphonium chloride and ethyltriphenylphosphonium bromide. C_1 - C_4 alkyltriphenylphosphonium iodides are especially preferred. Such catalysts are disclosed, for example, in GB-B-1 204 760. Suitable catalysts are also phosphorus compounds which are described in the following patent specifications: U.S. Pat. Nos.

3,547,881, 4,048,141, 4,132,706, GB 1 398 197 and GB 1 485 345.

The most preferred catalyst is 2-phenylimidazole.

The amount of catalyst used may vary within a wide range and is preferably from 0.0001 to 10% by weight, more particularly from 0.0002 to 5% by weight, more particularly still from 0.0005 to 1% by weight and, most preferably, from 0.005 to 1% by weight, based on the total weight of the educts present in the reaction mixture.

The reaction can be carried out without a solvent or in a solvent, a mixture of solvents or a mixture of solvent and water, 5-95% solutions of the reactants being preferred.

Suitable solvents are typically toluene, xylene, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, butyl acetate, dioxane, isopropanol or 2-ethoxyethanol, preferably isopropanol. Epichlorohydrin may preferably be used as solvent.

The reaction temperatures are normally in the range from 20° to 200° C., preferably from 40° to 120° C.

If a catalyst is used, it must be added slowly so as to avoid too sharp a rise in the temperature of the exothermic reaction mixture. It is preferred to carry out the reaction under nitrogen. The reaction time is normally from one hour to several hours.

Glycidol can also be added in the form of other compounds which form glycidol under the prevailing reaction conditions, for example 3-chloro-1,2-propanediol, 2-chloro-1,3-propanediol, 3-bromo-1,2-propanediol or 2-bromo-1,3-propanediol. It is preferred to use glycidol in the form of 3-chloro-1,2-propanediol.

It must be borne in mind that glycidol is reacted in about stoichiometric amount, whereas, for example, 3-chloro-1,2-propanediol is reacted in only about half the stoichiometric amount. Therefore if 3-chloro-1,2-propanediol is used as glycidol forming compound, the minimum amount is twice the stoichiometric amount, i.e. 0.017 mol per hydroxy-equivalent of the phenolic compound A.

The products prepared by the process of this invention contain a defined content of α -glycol groups. This content depends on the amount of glycidol or 3-chloro-1,2-propanediol used. Regard must be had to the fact that, in the reaction of a phenolic compound A with an epihalohydrin, as described by N. S. Enikolopyan et al. in *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* 20, (1982) pp. 1231-1245, irrespective of an addition of glycidol, a certain content of α -glycol groups is always present in the resultant product, for example from ca. 0.1 to ca. 0.2 equivalent/kg, which content may, however, vary. The addition of glycidol results in a higher desired content of α -glycol groups. However, the process of this invention enables this higher content to be predetermined, i.e. defined.

Preferred epoxy resins prepared by the process of this invention have a content of α -glycol groups of at least 0.2 equivalent/kg, but those having a content of more than 0.3 equivalent/kg are especially preferred.

The products prepared by the process of this invention can be cured by crosslinking with conventional hardeners for epoxy resins, for example polycarboxylic anhydrides, polyamines or polyhydric phenols, to give final products having good flexibility.

The products can be used for surface protection, for making castings, especially in the electrical field, and prepregs and laminates. They can also be used in the

field of photopolymerisation and as solder and insulating varnishes.

EXAMPLE 1

228 g of bisphenol A and 610 g of epichlorohydrin are charged to a 1.5 liter reactor with bottom outlet. Then 17.5 g of 3-chloro-1,2-propanediol, 130 g of isopropanol and 25 g of water are added in succession. The temperature is raised to 68° C. and the reaction mass is stirred at 450 rpm. Under a gentle stream of nitrogen, 12 g of 50% aqueous NaOH are added over 10 minutes and the batch is allowed to react for 5 minutes. Then 12.5 g of 50% aqueous NaOH are added over 30 minutes, followed by the addition of 25 g of 50% aqueous NaOH over the next 15 minutes. Immediately afterwards, 90 g of aqueous 50% NaOH are added at 69° C. over 15 minutes. After the addition, the reaction mixture is stirred for 5 minutes and then 292 g of cold water are added, stirring is continued for 5 minutes, and the batch is allowed to stand for phase separation. After 15-30 minutes, ca. 500 g of brine solution are drawn off from the bottom of the reactor. To the organic phase in the reactor are added 34.6 g of 50% aqueous NaOH over 10 minutes at 450 rpm and the batch is stirred at 69° C. for 5 minutes. The batch is then cooled to a temperature below 45° C. and 104 g of water are added. After stirring for 5 minutes, the batch is allowed to stand for phase separation. About 160 g of brine solution are drawn off from the bottom of the reactor after 15 minutes. The organic phase is dried to constant weight in a round flask on a rotary evaporator under vacuum at 130° C. The epichlorohydrin-isopropanol distillate can be reused for the next reaction after analysis.

The resin residue is almost 100% of theory, based on bisphenol A. The resin is filtered hot in a filter press (ex Seitz, Switzerland) over a filter having a pore size Supra 200.

The epoxy value is 5.28 equivalents/kg. The amount saponifiable chlorine is 0.11%, and of α -glycol groups 0.36 equivalent/kg. The viscosity at 25° C. is 11 300 mPas.

What is claimed is:

1. A process for the preparation of epoxy resins having a specific reproducible content of α -glycol groups in the presence of a catalyst, which process comprises adding at least 0.0085 mol of glycidol or at least 0.017 mol of glycidol precursor compound per hydroxy-equivalent of a phenolic compound A which contains 2, 3, or 4 phenolic hydroxy groups during the reaction of said phenolic compound A with an epihalohydrin which is unsubstituted or substituted in 2- or 3-position by C₁-C₄alkyl.

2. A process according to claim 1, wherein glycidol is added in the form of 3-chloro-1,2-propanediol, using at least 0.017 mol of 3-chloro-1,2-propanediol per hydroxy-equivalent of phenol compound A.

3. A process according to claim 1, wherein the reaction is carried out in the temperature range from 20° to 200° C.

4. A process according to claim 1, wherein the reaction is carried out in the temperature range from 40° to 120° C.

5. A process according to claim 1, wherein the reaction is carried out with the addition of a solvent.

6. A process according to claim 1, wherein the reaction is carried out in the presence of a nucleophilic catalyst.

7. A process according to claim 6, wherein the catalyst is selected from the group consisting of sodium hydroxide, sodium methylate, a quaternary phosphonium salt and an ammonium salt.

8. A process according to claim 6, wherein the catalyst is 2-phenylimidazole.

9. A process according to claim 1, wherein compound A is a dihydric phenol.

10. A process according to claim 9, which comprises reacting bisphenol A with epichlorohydrin and glycidol.

11. A process according to claim 9, which comprises reacting bisphenol A with epichlorohydrin and glycidol in the form of 3-chloro-1,2-propanediol.

* * * * *

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65